

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2005年10月6日(06.10.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/093805 A1

- (51)国際特許分類7: H01L 21/304  
(21)国際出願番号: PCT/JP2005/005769  
(22)国際出願日: 2005年3月28日(28.03.2005)  
(25)国際出願の言語: 日本語  
(26)国際公開の言語: 日本語  
(30)優先権データ:  
特願2004-096850 2004年3月29日(29.03.2004) JP  
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): ニッタ・ハース株式会社 (NITTA HAAS INCORPORATED) [JP/JP]; 〒5560022 大阪府大阪市浪速区桜川4-4-26 Osaka (JP).  
(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 太田慶治(OHTA, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒6391032 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ・ハース株式会社 奈良工場内 Nara (JP). 板井康行(ITAL, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒6391032 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ・ハース株式会社 奈良工場内 Nara (JP).  
(74)代理人: 西教圭一郎, 外(SAIKYO, Keiichiro et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町3丁目2番6号 敷島ビル Osaka (JP).
- (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR POLISHING SEMICONDUCTOR

(54)発明の名称: 半導体研磨用組成物

(57) Abstract: A composition for polishing a semiconductor capable of polishing a semiconductor device efficiently and highly precisely without causing a polishing flaw in the semiconductor device while preventing aggregation of fumed silica. Fumed silica where the bulk density of powder before dispersion is not less than 50 g/L and less than 100 g/L is employed as abrasive grains. More preferably, the bulk density is not less than 75 g/L and not more than 85 g/L. Consequently, dispersion state of fumed silica is improved and transportation cost can be reduced.

(57)要約: 本発明の目的は、ヒュームドシリカの凝集を防止し、半導体デバイスに研磨傷を発生させることなく、半導体デバイスを効率良くかつ高精度に研磨することができる半導体研磨用組成物を提供することである。分散前における粉体のかさ密度が50 g/L以上100 g/L未満のヒュームドシリカを砥粒として用いる。かさ密度が75 g/L以上85 g/Lであればより好ましい。これにより、ヒュームドシリカの分散状態を良好にし、かつ、輸送コストの低減も実現できる。

WO 2005/093805 A1

## 明 細 書

### 半導体研磨用組成物

#### 技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造工程のうちの研磨工程に用いられる半導体研磨用組成物に関する。

#### 背景技術

[0002] 半導体製造の分野では、半導体素子の微細化および多層化による高集積化に伴い、半導体層や金属層の平坦化技術が重要な要素技術となっている。ウェハに集積回路を形成する際、電極配線などによる凹凸を平坦化せずに層を重ねると、段差が大きくなり、平坦性が極端に悪くなる。また段差が大きくなった場合、フォトリソグラフィにおいて凹部と凸部の両方に焦点を合わせることが困難になり微細化を実現することができなくなる。したがって、積層中の然るべき段階でウェハ表面の凹凸を除去するための平坦化処理を行う必要がある。平坦化処理には、エッチングにより凹凸部を除去するエッチバック法、プラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)などにより平坦な膜を形成する成膜法、熱処理によって平坦化する流動化法、選択CVDなどにより凹部の埋め込みを行う選択成長法などがある。

以上の方法は、絶縁膜、金属膜など膜の種類によって適否があることや平坦化できる領域がきわめて狭いという問題がある。このような問題を克服することができる平坦化処理技術としてCMP(Chemical Mechanical Polishing)による平坦化がある。

CMPによる平坦化処理では、微細な粒子(砥粒)を懸濁した研磨用組成物を研磨パッド表面に供給しながら、圧接した研磨パッドとシリコンウェハとを相対移動させて表面を研磨することにより、広範囲にわたるウェハ表面を高精度に平坦化することができる。

CMPによる平坦化を行うCMP装置は、主に回転定盤部、キャリア部、研磨用組成物供給部およびドレッシング部から構成される。回転定盤部は、その上面に粘着テープなどで研磨パッドが貼り付けられ、下面側は、回転駆動機構と、回転軸を介して接続される。キャリア部は、その下面にバッキング材およびリテーナリングによって被

研磨物であるシリコンウェハを保持し、シリコンウェハの加工面を研磨パッドに圧接させる。上面側は、回転駆動機構と、回転軸を介して接続される。

研磨用組成物供給部は、シリカ、セリアおよびアルミナなどの粒子を媒体に懸濁させた研磨用組成物を研磨パッドの表面に供給する。ドレッシング部は、産業用ダイヤモンド粒子を電着したプレートを備え、研磨屑などが付着した部分を削り取ることで、研磨特性が低下した研磨パッドの表面を再生する。

CMP装置は、回転駆動機構によって回転定盤部およびキャリア部を回転させるとともに、研磨パッドの略中央部にスラリを供給し、シリコンウェハと研磨パッドとを相対移動させることでシリコンウェハ加工面の研磨を行う。

近年、IC(Integrated Circuit)チップのデザインルールが微細化するに伴い、スラリに起因してシリコンウェハの被研磨面に生じるマイクロスクラッチが問題となっている。マイクロスクラッチの因子としては、媒体に懸濁させた砥粒の凝集物または分散不良物として存在する粗大粒子が考えられる。

研磨用組成物の原料には、ヒュームドシリカまたはコロイダルシリカが用いられる。ヒュームドシリカは、コロイダルシリカに比べて純度が高いため不純物の少ないシリカスラリを生成することができるが、凝集性が高く媒体中への高分散化を実現するのが困難である。

ヒュームドシリカの分散性を向上させることを目的とする技術が提案されている。たとえば、水とヒュームドシリカとを高剪断力を加えながら混合して、ヒュームドシリカを高濃度で含む水分散液を得、この水分散液に加水して希釈し、所望濃度のヒュームドシリカ水分散液を得る方法がある(たとえば、特許第2935125号公報参照)。

また、高剪断力下で、水に酸およびヒュームドシリカを順次添加して混合し、さらに加水した後、アルカリ水溶液を添加することにより、ヒュームドシリカの水分散液を得る方法がある(たとえば、特許第2949633号公報参照)。

また、予めpH2～4に調整した水中に、高剪断力下で、濃度が40～60重量%になるようにヒュームドシリカを加えて混合し、さらに加水して混合液の粘度を2～10000cpsに調整し、低剪断下での5分間以上の攪拌を経た後、加水してヒュームドシリカ濃度を10～38重量%に調整し、引き続き強攪拌下でアルカリを添加してpH9～12に

調整することにより、ヒュームドシリカの水分散液を得る方法がある(たとえば、特開2001-26771号公報参照)。

実際に、上記の特許文献に記載された製造方法でヒュームドシリカを原料とする研磨用組成物を作製したところ、いずれの方法についても、剪断条件およびシリカ濃度などを規定することで、分散性の改善はみられるが、不十分であり、スラリ中に凝集物が多く存在した。

## 発明の開示

[0003] 原料となるヒュームドシリカは、取り扱い易さおよび原料輸送コストなどの観点から、かさ密度を高くした状態で輸送することが好ましい。かさ密度を高くするためには、ヒュームドシリカを輸送用容器に充填させる必要がある。ヒュームドシリカを容器に充填させる際に、加圧するなどして押し固めるので、加える圧力によって、シリカ粒子の表面状態などが変化する。これにより、剪断力、混合時間など製造時の各条件が同じであっても、輸送時の状態が異なると、分散状態が異なる研磨用組成物となってしまう。

本発明の目的は、ヒュームドシリカの凝集を防止し、半導体デバイスに研磨傷を発生させることなく、半導体デバイスを効率良くかつ高精度に研磨することができる半導体研磨用組成物を提供することである。

本発明は、砥粒としてヒュームドシリカを含む半導体研磨用組成物であって、ヒュームドシリカのかさ密度が50g/L以上100g/L未満であることを特徴とする半導体研磨用組成物である。

また本発明は、ヒュームドシリカの含有量が、組成物全量の10重量%～30重量%であることを特徴とする。

また本発明は、アルカリ水溶液に、酸性水溶液とヒュームドシリカとの混合物を添加することにより調製されることを特徴とする。

また本発明は、アルカリ水溶液が、pH12～14であることを特徴とする。

また本発明は、ヒュームドシリカと水との混合物のpHが1～3であることを特徴とする。

また本発明は、アルカリ水溶液が、研磨促進剤、酸化剤、有機酸、錯化剤、腐食防止剤および界面活性剤から選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする。

。

また本発明は、アルカリ水溶液に含まれるアルカリが、水酸化アンモニウム、アルカリ金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする。

### 発明を実施するための最良の形態

[0004] 以下本発明の好適な実施例を詳細に説明する。

本発明の半導体研磨用組成物は、砥粒としてヒュームドシリカを含み、このヒュームドシリカの分散前における粉体のかさ密度は、50g/L以上100g/L未満が好ましく、75g/L以上85g/L以下がより好ましい。

ヒュームドシリカのかさ密度が50g/Lより低くなると、輸送用容器内を占める空気の割合が大きくなり、粉体の取り扱いが難しく、輸送コストも非常に高くなる。また、かさ密度が100g/L以上の場合は、輸送用容器に充填する際の圧力が高すぎるため、組成物製造時に分散し難く、さらに製造後の輸送時などに凝集を生じ易い。

ヒュームドシリカのかさ密度を好適な範囲とすることで、ヒュームドシリカの凝集を防止し、半導体デバイスに研磨傷を発生させることなく、半導体デバイスを効率良くかつ高精度に研磨することができ、研磨速度の高い半導体研磨用組成物を実現できる。また、かさ密度を従来の50g/Lより高くすることで、粉体を取り扱い易くし、輸送コストも低減することができる。

さらに、ヒュームドシリカのかさ密度を、75g/L以上85g/L以下とすることにより、組成物製造時に分散し易く、凝集が生じ難くなる。これは、一般的なかさ密度である50g/Lより比較的高いかさ密度とする、すなわち単位体積当たりの重量を増加させることで、分散媒である水へのいわゆる食い込み性が向上し、分散しやすくなるものと考えられる。

ヒュームドシリカのかさ密度を制御する方法としては、以下のようない方法がある。

1つの面が開放された直方体形状の充填容器に、所定の重量のヒュームドシリカを計量して投入し、開放面に垂直な方向に容器の内壁に沿って移動可能な加圧部材によって、投入したヒュームドシリカを開放面に対して垂直方向に加圧する。このとき、加圧されたヒュームドシリカの体積が、所望のかさ密度と、投入したヒュームドシリカ

とから算出される体積となるまで加圧することで、所望のかさ密度を有するヒュームドシリカが得られる。

ヒュームドシリカは、たとえば、酸水素火炎中で四塩化ケイ素を気相加水分解させると得られ、市販品を用いることもできる。その具体例としては、たとえば、AEROSIL 90G、AEROSIL 130(いずれも商品名、日本エロジル株式会社製)などが挙げられる。

ヒュームドシリカの粒径は、特に制限されないが、その水分散性などを考慮すると、光散乱回折法により測定した平均一次粒径で5nm～80nmが好ましい。ヒュームドシリカの比表面積も、特に制限されないが、その水分散性などを考慮すると、BET法により測定した比表面積で $50\text{m}^2/\text{g}$ ～ $150\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。

本発明における、ヒュームドシリカの含有量は、ヒュームドシリカの良好な水分散性を長期にわたって高水準で保持し、また高い研磨レートを得ることなどを考慮すると、好ましくは組成物全量の10重量%～30重量%であり、特に好ましくは20重量%～28重量%である。

さらに、本発明の半導体研磨用組成物は、ヒュームドシリカの水分散性を損なわない範囲で、たとえば、研磨促進剤、酸化剤、有機酸、錯化剤、腐食防止剤、界面活性剤、などの、一般的な添加剤を含有することができる。

研磨促進剤としては、研磨用組成物で常用されるものを使用することができ、たとえば、ピペラジン、炭素数1～6の第1級アミン化合物などのアミン化合物が挙げられる。ピペラジンには、置換基を有するピペラジンを包含される。置換基を有するピペラジンとしては、たとえば、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、無水ピペラジン、ピペラジン6水和物などの、水酸基、アミノ基などを有することのある炭素数1～4の直鎖または分岐鎖状のアルキル基が窒素原子に置換したピペラジンなどが挙げられる。炭素数1～6の第1級アミンとしては、たとえば、 $\alpha$ -オキシエチルアミン( $\alpha$ -アミノエチルアルコール)、モノエタノールアミン( $\beta$ -アミノエチルアルコール)、アミノエチルエタノールアミン、トリエチレンテトラミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。第4級アンモニウム塩としては、たとえば、テトラメチルアンモニウム塩化物、テトラメチルアンモニウム水酸化物、ジメチルジエチルアンモニウム塩化

物、N, N-ジメチルモルホリニウム硫酸塩、テトラブチルアンモニウム臭化物などが挙げられる。これらの中でも、無水ピペラジンが好ましい。研磨促進剤は、1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

研磨促進剤の含有量は特に制限なく、ヒュームドシリカの濃度、粒径、併用成分の種類などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは組成物全量の0.001重量%～5重量%である。

酸化剤としても研磨用組成物で常用されるものを使用することができ、たとえば、ヨウ素酸カリウム、過ヨウ素酸、ヨウ化カリウム、ヨウ素酸などが挙げられる。酸化剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

酸化剤の含有量は特に制限なく、ヒュームドシリカの濃度、粒径、併用成分の種類などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは組成物全量の0.001重量%～10重量%である。

有機酸としても研磨用組成物で常用されるものを使用することができ、たとえば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリン酸、乳酸などの炭素数2～6のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸などの炭素数2～6のジカルボン酸、クエン酸、イソクエン酸などの炭素数3～6のトリカルボン酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。有機酸には、前記カルボン酸類およびアスコルビン酸の塩も含まれる。有機酸は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

有機酸の含有量は特に制限なく、ヒュームドシリカの濃度、粒径、併用成分の種類などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは組成物全量の0.001重量%～5重量%である。

錯化剤としても研磨用組成物で常用されるものを使用することができ、たとえば、エチレンジアミン4酢酸(EDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン3酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)、ニトリロ3酢酸(NTA)、トリエチレンテトラミン6酢酸(TTHA)、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸(HIDA)、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)、エチレングリコールービス(β-アミノエチルエーテル)-N, N'-4酢酸(EGTA)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-4酢酸(CDTA)などが

挙げられる。これらの中でも、研磨後のウエハが金属イオンによって汚染されることを防止するという観点から、EDTA、DTPA、TTHAなどが好ましく、特にTTHAが好ましい。錯化剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

錯化剤の含有量は特に制限なく、ヒュームドシリカの濃度、粒径、併用成分の種類などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは組成物全量の0.001重量%～5重量%である。

腐食防止剤としても研磨用組成物で常用されるものを使用することができ、たとえば、ベンゾトリアゾール、その誘導体(たとえば、ベンゾトリアゾールのベンゼン環にメチル基が置換したトリルトリアゾール、ベンゾトリアゾールのベンゼン環にカルボキシル基が置換したベンゾトリアゾール-4-カルボン酸およびそのアルキル(メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびオクチル)エステル、ナフトトリアゾールとその誘導体、イミダゾール、キナルジン酸、インバール誘導体などが挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾールとその誘導体、イミダゾール、キナルジン酸、インバール誘導体などが好ましい。腐食防止剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

腐食防止剤の含有量は特に制限なく、ヒュームドシリカの濃度、粒径、併用成分の種類などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、組成物に悪影響を及ぼすことなくその性能を充分に発揮させるという観点から、好ましくは組成物全量の0.001重量%～5重量%である。

界面活性剤としても研磨用組成物で常用されるものを使用することができ、たとえば、ポリアクリル酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤、脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸ジエタノールアミド、脂肪酸エチレングリコールエステル、モノ脂肪酸グリセリンエステル、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸ショ糖エステル、アルキルポリオキシエチレンエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコールなどの非イオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でも、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールなどが好ましい。界面活性剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

界面活性剤の含有量は特に制限なく、ヒュームドシリカの濃度、粒径、併用成分の種類などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは組成物全量の0.001重量%～3重量%である。

さらに本発明の半導体研磨用組成物は、その好ましい特性を損なわない範囲で、アルコール類を含んでいてもよい。アルコール類は、たとえば、ピペラジンなどの研磨促進剤および他成分の溶解助剤として作用する。すなわちアルコール類を加えることによって、研磨促進剤などの溶解安定性をさらに向上させることができる。アルコール類としては公知のものを使用することができるが、その中でも、炭素数1～6の脂肪族飽和アルコールが好ましい。炭素数1～6の脂肪族飽和アルコールとしては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどの炭素数1～6の直鎖または分岐鎖状の脂肪族飽和アルコールなどが挙げられる。これらのアルコールは、アルキル部分に水酸基などの置換基を有していてもよい。これらの中でも、メタノール、エタノール、プロパノールなどの炭素数1～3のものが特に好ましい。アルコール類は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

アルコール類の含有量は、アルコール類そのものの種類、他の成分の種類および含有量、研磨対象であるウエハの種類などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、たとえばシリカ系砥粒の分散安定性など、他の特性に悪影響を及ぼすことなく、研磨促進剤の溶解安定性を向上させることを考慮すると、好ましくは研磨用組成物全量の0.001重量%～10重量%である。

なお、本発明の研磨組成物の分散媒である水は、特に制限されないが、用途を考慮すると、超純水、純水、イオン交換水、蒸留水などが好ましい。

本発明の半導体研磨用組成物は、たとえば、次の(1)～(5)の工程で示す方法で製造することができる。

#### (1) 酸水溶液の調整

pH1～3、好ましくはpH2前後、さらに好ましくpH2の酸水溶液を調製する。ここで、酸としては特に制限なく、公知のものを使用できる。たとえば、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、リン酸などの有機酸が挙げられる。これらの中でも、塩酸が好ましい。酸

は単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

#### (2) 酸水溶液とヒュームドシリカとの混合

酸水溶液にヒュームドシリカを投入し、混合する。このとき、かさ密度が50g/L以上100g/L未満のヒュームドシリカを用いる。

ヒュームドシリカの濃度は、特に制限されないが、好ましくは、酸水溶液とヒュームドシリカとの合計量の40～60重量%である。混合時間も特に制限されないが、好ましくは1時間以上、さらに好ましくは2時間以上である。また、混合の際には、高剪断力を加えるのが好ましい。

#### (3) 酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物への加水

酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物に、さらに水を加え、ヒュームドシリカの濃度を、5～15重量%、好ましくは10重量%低下させる。

このとき、一度の加水で所望の濃度まで低下させるのではなく、複数回の加水を行い、段階的にヒュームドシリカの濃度を低下させるのが好ましい。2～4回程度の加水を行うのが好ましい。加水後の混合時間は、ヒュームドシリカの濃度を低下させる度合いに応じて適宜選択でき、通常は、低下させる度合いが大きいほど、混合時間を長くすれば良い。たとえば、酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物に、ヒュームドシリカの濃度が1重量%低下する量の水を加え、5～60分間程度混合する。次いで、さらにヒュームドシリカの濃度が所望の濃度まで低下する量の水を加え、30分～2時間程度混合する。

#### (4) アルカリ水溶液の調製

アルカリ水溶液を調製する。アルカリ水溶液に含まれるアルカリとしては公知のものを使用でき、たとえば、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物などが挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化カリウムがさらに好ましい。アルカリは1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。

アルカリ水溶液には、研磨促進剤、酸化剤、有機酸、錯化剤、腐食防止剤、界面活性剤、などの一般的な添加剤の1種または2種以上を添加することができる。

アルカリ水溶液は、好ましくはpH12～14になるように調製される。

#### (5)ヒュームドシリカ分散液の調製

(4)で調製されるアルカリ水溶液に、(3)で調製される酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物を加えて混合することにより、ヒュームドシリカの水分散液である本発明の半導体研磨用組成物を得ることができる。

混合に際しては、(4)のアルカリ水溶液に対して、(3)の酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物を少量づつ連続的または断続的に添加する。(3)の酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物に対して、(4)のアルカリ水溶液を添加すると、凝集が生じ易くなり、ヒュームドシリカの水分散性が低下してしまい、所望の特性を有するヒュームドシリカを含有する半導体研磨用組成物を得ることができない。

また混合に際しては、(3)の混合物は強酸性であり、また(4)のアルカリ水溶液は強アルカリ性であるので、(3)の混合物を(4)のアルカリ水溶液に長時間をかけて添加すると、ヒュームドシリカの凝集が生じ易い。さらに、したがって、(3)の混合物中のヒュームドシリカの濃度などに応じて、凝集が起らないような時間で添加するのが好ましい。通常は、5時間以内に添加が終了するように、実施すればよい。

(3)の混合液と、(4)のアルカリ水溶液との混合割合は特に制限されないが、得られる水分散液のヒュームドシリカ濃度を、研磨に適した範囲にすることなどを考慮すると、得られるヒュームドシリカ水分散液のpHが好ましくは10～12、さらに好ましくは11前後、特に好ましくは11となるように、混合を行えばよい。

#### (6)分級

(5)で調製される半導体研磨用組成物に、必要に応じて、分級操作を実施する。分級は公知の方法に従って実施でき、たとえば、フィルタろ過などが挙げられる。フィルタとしては、たとえば、濾過精度1～5 μm程度のデプス型フィルタが用いられる。

本発明の研磨用組成物を用いてウエハの研磨を行うに際しては、従来の研磨用組成物に代えて本発明の研磨用組成物を用いる以外は、従来のウエハ研磨と同様に行うことができる。

本発明の研磨用組成物は、ウエハのCMP加工全般において研磨用組成物として使用できる。具体的には、ウエハに形成された薄膜、たとえば、W、Cu、Ti、Taなど

の金属膜、TiN、TaN、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ などのセラミックス膜、 $\text{SiO}_2$ 、p-TEOSなどの酸化膜、HSQ膜、メチル化HSQ膜、SiLK膜、ポーラス膜などの低誘電膜などの薄膜が形成されたウエハの研磨に好適に使用できる。

また本発明の研磨用組成物は、半導体ウエハのCMP加工に限定されず、それ以外の用途で金属、セラミックスなどを研磨する際にも、好適に使用できる。

以下では本発明の実施例および比較例について説明する。

## 実施例

### [0005] (実施例1)

#### 〔酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物の調製〕

超純水に、0.01Nの塩酸水溶液を添加し、pH2に調整した。この塩酸水溶液に、ヒュームドシリカ(かさ密度50g/L、平均一次粒径20nm、比表面積90m<sup>2</sup>/g)を加えて2時間30分混合し、ヒュームドシリカ濃度が50重量%である、酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物を調製した。

ついで、上記の混合物に超純水を加えて30分間混合し、ヒュームドシリカ濃度が49重量%である、酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物を調製した。

さらに、上記の混合物に超純水を加えて1時間混合し、ヒュームドシリカ濃度が40重量%である、酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物を調製した。この混合物のpHは2であった。

なお、上記の混合は、いずれの場合も、高剪断分散装置(商品名:T. K. ハイビスピスマッシュ、特殊機化工業株式会社製)を用い、剪断力を掛けながら実施した。

#### 〔アルカリ水溶液の調製〕

超純水に、0.8重量%の水酸化カリウム水溶液を添加し、pH13のアルカリ水溶液を調製した。

#### 〔本発明の半導体研磨用組成物の調製〕

上記で得られたアルカリ水溶液26.7kgを攪拌した状態で、上記で得られた酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物または43.3kgを10分間掛けて添加し、さらに10分間混合を行い、ヒュームドシリカ水分散液を調製した。

得られたヒュームドシリカ水分散液を、ろ過精度 $1\mu\text{m}$ のフィルタ(商品名:プロファイ  
ルII、日本ポール株式会社製)により濾過して粗大凝集粒子を除去し、本発明の半導  
体研磨用組成物を調製した。該組成物は、ヒュームドシリカ濃度が25重量%、pHが  
11であった。

(実施例2)

酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物の調製において、かさ密度が70g/Lのヒュ  
ームドシリカを用いる以外は、実施例1と同様にして、半導体研磨用組成物を調製し  
た。

(実施例3)

酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物の調製において、かさ密度が75g/Lのヒュ  
ームドシリカを用いる以外は、実施例1と同様にして、半導体研磨用組成物を調製し  
た。

(実施例4)

酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物の調製において、かさ密度が80g/Lのヒュ  
ームドシリカを用いる以外は、実施例1と同様にして、半導体研磨用組成物を調製し  
た。

(比較例1)

酸水溶液とヒュームドシリカとの混合物の調製において、かさ密度が100g/Lのヒュ  
ームドシリカを用いる以外は、実施例1と同様にして、半導体研磨用組成物を調製し  
た。

(評価方法)

・粗大粒子数

実施例1～4および比較例1の半導体研磨用組成物をそれぞれ0.5ml採取し、粒  
子数測定器(商品名:Accusizer780APS、Particle Sizing Systems社製)を用  
いて、各組成物中に含まれる粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上のヒュームドシリカ粒子数の測定を行  
った。測定を2回行った。

[表1]

	かさ密度 [g/L]	粗大粒子数 [Particles/0.5ml]
実施例 1	50 g / L	98, 296
実施例 2	70 g / L	112, 453
実施例 3	75 g / L	66, 595
実施例 4	80 g / L	99, 016
比較例 1	100 g / L	141, 933

実施例1～4は、含まれる粗大粒子数が少なく、砥粒であるヒュームドシリカが十分に分散されていることがわかる。特に実施例3は、含まれる粗大粒子数が非常に少なく、最も分散状態が良好であることがわかる。これに対して比較例1は、粗大粒子数を非常に多く含み、分散状態が悪化していることがわかる。

以上のように、pH、剪断力、混合時間など製造時の各条件が同じであっても、かさ密度が異なると、研磨組成物の分散状態が異なり、かさ密度が50g/L以上100g/L未満であれば良好な分散状態が得られるが、かさ密度が100g/L以上になると、実用が困難である。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で单なる例示に過ぎず、本発明の範囲は特許請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、特許請求の範囲に属する变形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

### 産業上の利用可能性

[0006] 本発明によれば、砥粒としてヒュームドシリカを含み、このヒュームドシリカの分散前における粉体のかさ密度は、50g/L以上100g/L未満が好ましく、75g/L以上85g/L以下がより好ましい。

ヒュームドシリカのかさ密度が50g/Lより低いと、粉体の取り扱いが難しく、また輸送コストが非常に高くなる。かさ密度が100g/L以上の場合、充填時に押し固められるため、組成物製造時に分散し難く、さらに製造後の輸送時などに凝集を生じ易い。ヒュームドシリカのかさ密度を50g/L以上100g/L未満とすることで、ヒュームドシリカの凝集を防止し、半導体デバイスに研磨傷を発生させることなく、半導体デバイス

を効率良くかつ高精度に研磨することができ、研磨速度の高い半導体研磨用組成物を実現できる。また、かさ密度を従来より高くすることで、粉体を取り扱い易くし、輸送コストも低減することができる。

また本発明によれば、ヒュームドシリカの含有量が、組成物全量の10重量%～30重量%であることを特徴とする。これにより、ヒュームドシリカの分散性を向上し、凝集の発生をさらに防止することができる。

また本発明によれば、pH12～14のアルカリ水溶液に、pH1～3の酸性水溶液とヒュームドシリカとの混合物を添加することにより調製される。これにより、ヒュームドシリカの凝集がさらに防止される。

また本発明によれば、アルカリ水溶液は、研磨促進剤、酸化剤、有機酸、錯化剤、腐食防止剤および界面活性剤から選ばれる1種または2種以上を含有し、アルカリ水溶液に含まれるアルカリが、水酸化アンモニウム、アルカリ金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれる1種または2種以上である。これにより、研磨精度および研磨速度を向上させることができる。

## 請求の範囲

- [1] 砂粒としてヒュームドシリカを含む半導体研磨用組成物であつて、ヒュームドシリカのかさ密度が50g/L以上100g/L未満であることを特徴とする半導体研磨用組成物。
  - 。
- [2] ヒュームドシリカの含有量が、組成物全量の10重量%～30重量%であることを特徴とする請求項1記載の半導体研磨用組成物。
- [3] アルカリ水溶液に、酸性水溶液とヒュームドシリカとの混合物を添加することにより調製されることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体研磨用組成物。
- [4] アルカリ水溶液が、pH12～14であることを特徴とする請求項3記載の半導体研磨用組成物。
- [5] ヒュームドシリカと水との混合物のpHが1～3であることを特徴とする請求項3または4のいずれか1つに記載の半導体研磨用組成物。
- [6] アルカリ水溶液が、研磨促進剤、酸化剤、有機酸、錯化剤、腐食防止剤および界面活性剤から選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項3～5記載の半導体研磨用組成物。
- [7] アルカリ水溶液に含まれるアルカリが、水酸化アンモニウム、アルカリ金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項3～6のいずれか1つに記載の半導体研磨用組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-26771 A (Fujimi Inc.) , 30 January, 2001 (30.01.01) , Claims; column 5, lines 29 to 50; column 10, lines 5 to 25; table 1 & US 6248144 B1	1-7
A	JP 2003-268354 A (Rodel Nitta Kabushiki Kaisha) , 25 September, 2003 (25.09.03) , Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2000-203809 A (Toshiba Corp., JSR Corp.) , 25 July, 2000 (25.07.00) , Claims & US 6409780 B1	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
06 May, 2005 (06.05.05)Date of mailing of the international search report  
24 May, 2005 (24.05.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-26771 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2001.01.30, 特許請求の範囲, 第5欄第29-50行, 第10欄第5-25行, 表1 & US 6248144 B1	1-7
A	JP 2003-268354 A (ロデール・ニッタ株式会社) 2003.09.25, 特許 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-203809 A (株式会社東芝, ジェイエスアール株式会社) 2000.07.25, 特許請求の範囲 & US 6409780 B1	1-7

「C欄の続きにも文献が列挙されている。

「パテントファミリーに関する別紙を参照。」

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.05.2005

国際調査報告の発送日

24.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小野田 達志

3P

3117

電話番号 03-3581-1101 内線 3364